

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149817

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.CI.

C08F 6/00  
C08F 12/08  
C08K 5/13

(21)Application number : 05-301959

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1993

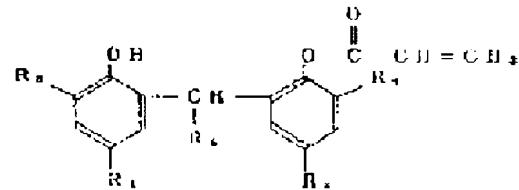
(72)Inventor : IMAYOSHI MASANOBU

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC VINYL RESIN FOR FOOD VESSELS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain aromatic vinyl resin having few remaining monomers and reduced smell by adding a specific heat deterioration preventive after polymerization of aromatic vinyl monomer then removing unreacting monomers.

CONSTITUTION: After aromatic vinyl monomers are polymerized until the rate of polymerization exceeds 99%, 0.01-0.5 pt.wt. of a phenolic heat deterioration preventive of the formula (R1-R4 are 1-5C alkyl; R5 is H, 1-5 alkyl) is added and the unreacting aromatic vinyl monomer is removed under a pressure lower than 100Torr to obtain the objective resin of 200,000 to 700,000 average molecular weight and less than 100ppm of the remaining monomers.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149817

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 6/00  
12/08  
C 0 8 K 5/13

識別記号

M F N  
M J U  
K A U

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号

特願平5-301959

(22)出願日

平成5年(1993)12月1日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 今吉 正暢

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

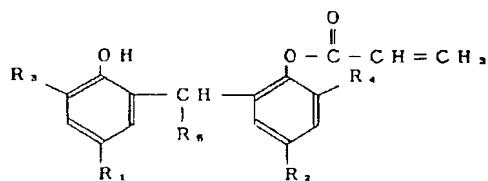
(54)【発明の名称】 食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造方法

(57)【要約】

【構成】 芳香族ビニル単量体の重合体であって、重量平均分子量が20万以上70万以下であり、残存芳香族ビニル単量体が100ppm以下であることを特徴とする食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造において、芳香族ビニル単量体を重合率が99%以上となるまで重合した

後、200°C以上の温度、100torr以下の圧力の条件下、未反応芳香族ビニル単量体を除去する工程において、下式で表わされるフェノール系熱劣化防止剤0.01~0.5重量部を添加することを特徴とする食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造方法。

【化1】



【式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、炭素数が1ないし5のアルキル基を示し、R<sub>5</sub>は水素原子もしくは炭素数が1ないし5のアルキル基を示す。】

【効果】 本発明の製造法により、残留芳香族ビニルモノマー量が100ppm以下であり食品容器として好適

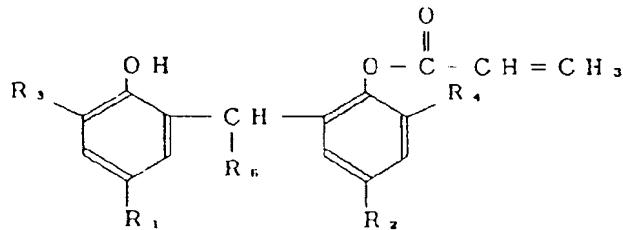
に使用できる低臭気の芳香族ビニル樹脂を製造することが可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル単量体の重合体であつて、重量平均分子量が20万以上70万以下であり、残存芳香族ビニル単量体が100 ppm以下である食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造において、芳香族ビニル単量体を重合率が99%以上となるまで重合した後、200℃

以上の温度、100 torr以下の圧力の条件下、未反応芳香族ビニル単量体を除去する際に、下式で表わされるフェノール系熱劣化防止剤0.01~0.5重量部を添加することを特徴とする食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造方法。

## 【化1】



【式中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、炭素数が1ないし5のアルキル基を示し、R<sub>5</sub>は水素原子もしくは炭素数が1ないし5のアルキル基を示す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 芳香族ビニル樹脂であるスチレン系樹脂はその優れた成形性により、各種工業材料、電気製品材料、雑貨、食品容器、包装材料として広く使用されている。本発明はこれらの中でも特に食品容器として好適に使用できる低臭気のスチレン系樹脂の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ビニル樹脂は工業的にはラジカル重合法を用いて、連続塊状重合法、懸濁重合法、あるいは乳化重合法により製造される。これらの重合法において未反応の芳香族ビニル単量体を除去する方法として、例えばポリスチレンの連続塊状重合法では、蒸発缶あるいは押出機を用いてスチレン単量体及び/または重合溶媒を高温かつ減圧下で脱揮する方法、懸濁重合では重合反応後の懸濁ポリマー粒子を脱水洗浄後、乾燥し、メント付き押出機で造粒する方法等が用いられている。これらの脱揮工程において水等を添加する方法も広く知られている。しかしながらこれらの方法では、スチレン単量体の除去率を高めるために脱揮温度を高くしたり、真空暴露時間を長くすると、ポリスチレンの熱分解によるスチレン単量体の生成により樹脂中に残存するスチレン単量体の量を100 ppm以下に低減することが困難である。

【0003】 本発明に用いられる化1により示されるフェノール系熱劣化防止剤に関しては特開平5-170825号公報において金型へのオイル付着低減を目的としたモノビニル芳香族の2量体、3量体等の低分子量成分の低減に関して示されているが本発明の効果である単量体の低減による芳香族ビニル樹脂の低臭気化に関してはなんら開示されていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の未反応芳香族ビニル単量体の除去方法で得られる芳香族ビニル重合体、例えばポリスチレンでは、通常300 ppm以上のスチレン単量体を含んでおり、このようなポリスチレンを用いた成形品は、使用時に臭気が問題となる場合がある。特に食品容器のように食品と直接接触する用途においては使用目的から残留スチレンモノマー量を低減した低臭気のポリスチレンが求められている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、芳香族ビニル樹脂を製造する工程において特定のフェノール系熱劣化防止剤を特定の添加量で使用して脱揮することにより臭気の低減に予想だにしない改善効果を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち本発明は芳香族ビニル単量体の重合体であつて、重量平均分子量が20万以上70万以下であり、残存芳香族ビニル単量体が100 ppm以下であることを特徴とする食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造において、芳香族ビニル単量体を重合率が99%以上となるまで重合した後、200℃以上の温度、100 torr以下の圧力の条件下、未反応芳香族ビニル単量体を除去する工程において、化1で表わされるフェノール系熱劣化防止剤0.01~0.5重量部を添加することを特徴とする食品容器用芳香族ビニル樹脂の製造方法に関するものである。

【0007】 本発明において原料として用いる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、あるいは $\beta$ -メチルスチレン等を挙げることができる。これらを単独あるいは2種以上共重合させることも可能である。また更にビニル単量体として、 $\alpha$ -メタアクリル酸およびそのエステル、アクリル酸およびそのエステル、あるいはアクリロニトリル等を芳香族ビニル単量体と共に重合

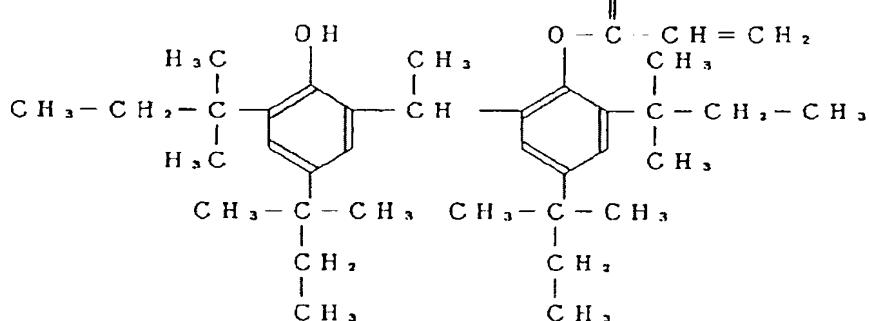
することも可能である。これらの芳香族ビニル単量体を重合する方法に関しては特に制限は無く、連続塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法で製造することができる。また重合は、有機過酸化物やアゾ系開始剤のような重合開始剤を使用してもよいし、あるいは重合開始剤を使用しない熱重合法でもよい。化1で表わされるフェノール系熱劣化防止剤を添加し脱揮する方法には特に制限はないが、例えば、連続塊状重合で得られるペレット粒子、懸濁重合で得られる懸濁粒子等に所定量のフェノール系熱劣化防止剤を混合した後に脱揮工程に導入してもよいし、溶媒に溶解後添加してもよい。

## 【0008】

【実施例】次に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお実施例中の残留スチレンモノマーの定量は下記のガスクロマトグラフィー法により実施した。

## 測定条件

検出方法 : 水素炎検出法  
 機器 : 島津製作所 GC 9 A  
 カラム充填剤 : PEG-6000 10%, 3 m  
 カラム温度 : 140°C  
 注入口温度 : 220°C  
 キャリアガス : 窒素ガス、50 ml/分



## 【0011】

【実施例2】添加する熱劣化防止剤量をポリスチレン重量に対して0.3重量部とした以外は、実施例1と同様にして減圧脱揮する。このポリスチレン中の残留スチレンモノマー量、フィルム法による臭気判定結果を表1に示す。

## 【0012】

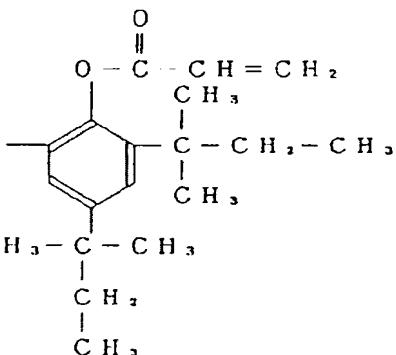
臭気判定法は下記に示す方法で実施した。200°Cで加熱圧縮成形した100mm平方、厚さ1mmのポリスチレンシートをステンレス製パットに入れ、そこに90°Cの温湯200mlを注ぐ。この3分後にこの温湯の臭気を判定する。

## 【0009】

【実施例1】500mlの容量のガラス製ナス型フラスコに、重量平均分子量31万、残留モノマーを374ppm含むポリスチレン60gおよびエチルベンゼン40gを加えて溶解後、熱劣化防止剤として化2で示される構造を有する2-1-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート【住友化学社製、登録商標スミライザー(GS)】をポリスチレン重量に対して0.1重量部添加し、混合する。このガラス製ナス型フラスコ内を窒素ガスで充分置換した後、240°Cのオイルバスに投入し、10torrで20分間減圧脱揮する。所定時間後、ガラス製ナス型フラスコを取り出し、室温まで冷却後に大気圧に戻し、内容物であるポリスチレンを取り出す。このポリスチレン中の残留スチレンモノマー量、臭気判定結果を表1に示す。

## 【0010】

## 【化2】



【比較例1】熱劣化防止剤を使用しないこと以外は実施例1と同様に減圧脱揮する。このポリスチレン中の残留スチレンモノマー量、フィルム法による臭気判定結果を表1に示す。

## 【0013】

## 【表1】

	熱劣化防止剤 添加量 (重量部)	残留 ステレンモノマー (ppm)	臭気判定結果
実施例1	0.1	13	感知できます。
実施例2	0.3	9	感知できます。
比較例1	0	116	臭気あり。

## 【0014】

【発明の効果】本発明の製造方法により、残留芳香族ビニルモノマー量が100ppm以下であり食品容器とし

て好適に使用できる低臭気の芳香族ビニル樹脂を製造することが可能である。